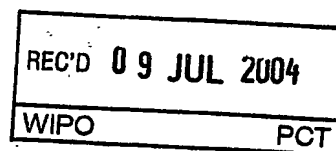




BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION



COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 03 JUIN 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété Industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ
PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

BEST AVAILABLE COPY



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

cerfa
N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

REMISE DES PIÈCES DATE 18 AVRIL 2003 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI 0304865 DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 18 AVR. 2003		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE L'AIR LIQUIDE Direction de la Propriété Intellectuelle 75, quai d'Orsay 75321 PARIS CEDEX 07	
Vos références pour ce dossier (facultatif) S.6186 MD/GG			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet <input checked="" type="checkbox"/>			
Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/>			
Demande divisionnaire <input type="checkbox"/>			
Demande de brevet initiale N° _____ Date ____/____/____			
ou demande de certificat d'utilité initiale N° _____ Date ____/____/____			
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i> <input type="checkbox"/> N° _____ Date ____/____/____			
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE DE TRAITEMENT D'UN MELANGE GAZEUX COMPRENANT DU PROPANE ET DU PROPYLENE			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		L'AIR LIQUIDE, Société Anonyme à Directoire et Conseil de Surveillance pour l'Etude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude	
Prénoms			
Forme juridique		Société Anonyme à Directoire et Conseil de Surveillance	
N° SIREN		5 . 5 . 2 . 0 . 9 . 6 . 2 . 8 . 1	
Code APE-NAF		2 . 4 . 1 . A	
Adresse		75, quai d'Orsay	
Rue			
Code postal et ville		75321 PARIS CEDEX 07	
Pays		FRANCE	
Nationalité		française	
N° de téléphone (facultatif)		01 40 62 52 26	
N° de télécopie (facultatif)		01 40 62 56 95	
Adresse électronique (facultatif)			

REMISE DES PIÈCES DATE 18 AVRIL 2003 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0304865 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI		DB 540 W / 250899	
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>			S.6186 MD/GG		
6 MANDATAIRE					
Nom			DUCREUX		
Prénom			Marie		
Cabinet ou Société			L'AIR LIQUIDE S.A.		
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			PG 10568		
Adresse	Rue	75, quai d'Orsay			
	Code postal et ville	75321	PARIS CEDEX 07		
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>			01 40 62 51 27		
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>			01 40 62 56 95		
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>					
7 INVENTEUR (S)					
Les inventeurs sont les demandeurs			<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée		
8 RAPPORT DE RECHERCHE			Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)		
Établissement immédiat ou établissement différé			<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		
Paiement échelonné de la redevance			Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non		
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES			Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):</i>		
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes					
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Marie DUCREUX				VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI M. ROCHET	

La présente invention concerne un procédé de séparation du propane et du propylène contenus dans un mélange gazeux.

La réaction de polymérisation du propylène pour obtenir du polypropylène met généralement en œuvre :

- 5 - le propylène, en tant que monomère,
- un catalyseur (Ziegler-Natta, métallocène, oxyde de chrome...),
- un agent contrôlant la longueur des chaînes de polymère, tel que l'hydrogène, et
- des substances inertes provenant ou non de la réaction (propane, azote, ...)

Au cours de cette réaction de polymérisation, le propylène, qui n'a pas réagi, est
 10 habituellement recyclé à l'entrée du réacteur de polymérisation. Ce recyclage passe par une étape de refroidissement ou condensation de l'effluent du réacteur de polymérisation, de manière à maintenir une température constante de réaction. Le propylène est recyclé avec d'autres composants de l'effluent du réacteur tels que de l'hydrogène, du propane et de l'azote. Le recyclage en propylène est complété par un
 15 appoint très riche et très pur en propylène. Bien que cet appoint soit très riche en propylène, des substances inertes, telles que le propane et l'azote, ou des composés légers, tels que l'hydrogène, s'accumulent dans l'effluent de recyclage, ce qui réduit considérablement la productivité de l'unité de polymérisation. Pour diminuer la concentration de ces substances inertes ou de ces composés légers, le boucle de
 20 recyclage est de temps à autre déchargée de ces substances par purge. C'est-à-dire une partie de la boucle de recyclage est envoyée vers une unité de récupération de monomères ou brûlée à la torche. Cette opération de purge présente l'inconvénient de diminuer la rentabilité du procédé de polymérisation puisque soit une unité supplémentaire est dédiée à la récupération le propylène, soit le propylène est perdu à la
 25 torche. Afin de diminuer ces pertes, il a été proposé dans le brevet US-B1-6,271,319 de traiter l'effluent de recyclage avec une membrane permettant la perméation sélective du propylène par rapport au propane. Ainsi, la membrane permet d'obtenir 1) un rétentat enrichi en propane qui peut ainsi être éliminé de la boucle de recyclage et 2) un perméat enrichi en propylène qui peut être recyclé vers le réacteur de polymérisation. Les pertes
 30 en propylène sont donc limitées par rapport à l'art antérieur et la productivité du procédé de polymérisation est améliorée. L'inconvénient de cette solution est que les membranes décrites dans US-B1-6,271,319 sont constituées de matériaux choisis parmi les polyimides, les polyoxydes de phénylène et les polymères perfluorés, qui sont faiblement perméables au propylène. Par conséquent, pour une surface membranaire
 35 installée donnée, le taux de récupération en propylène reste faible.

Le but de la présente invention est de proposer un procédé d'amélioration de la séparation propylène/propane par perméation notamment dans les unités de polymérisation de propylène.

5 / propane par perméation dans les unités de polymérisation de propylène de manière à augmenter la productivité de fabrication du polypropylène.

Dans ce but, l'invention concerne un procédé de traitement d'un mélange gazeux comprenant au moins du propylène, du propane de manière à séparer le propylène du propane, dans lequel on met le mélange gazeux en contact d'une membrane (M1)
10 assurant la perméation sélective du propylène par rapport au propane de manière à obtenir un perméat enrichi en propylène et un rétentat enrichi en propane, caractérisée en ce que l'on diminue la concentration en propylène du perméat dans la membrane au moyen d'un gaz de balayage.

L'invention concerne également un procédé de polymérisation du polypropylène,
15 comprenant les étapes suivantes :

- a) polymérisation du propylène,
- b) récupération d'un effluent issu de l'étape a) et comprenant au moins du polypropylène, du propane et du propylène,
- c) traitement de l'effluent de l'étape b) de manière à produire un effluent solide
20 comprenant au moins du polypropylène et un effluent gazeux comprenant au moins du propane et du propylène,
- d) traitement de l'effluent gazeux issu de l'étape b) ou provenant de la section de récupération du propylène de manière à séparer le propylène du propane, dans lequel on met le mélange gazeux en contact d'une membrane (M1) assurant la perméation
25 sélective du propylène par rapport au propane de manière à obtenir un perméat enrichi en propylène et un rétentat enrichi en propane, caractérisé en ce qu'on diminue la concentration en propylène du perméat dans la membrane au moyen d'un gaz de balayage,
- e) recyclage du perméat enrichi en propylène issu de la membrane (M1) vers une
30 étape de polymérisation

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description qui va suivre. Des formes et des modes de réalisation de l'invention sont donnés à titre d'exemples non limitatifs, illustrés par les dessins joints dans lesquels :

- la figure 1 est une vue schématique d'un procédé selon l'invention,
- 35 - la figure 2 est une vue schématique d'un mode particulier du procédé selon l'invention.

L'invention concerne donc tout d'abord un procédé de traitement d'un mélange gazeux comprenant au moins du propylène et du propane de manière à séparer le propylène du propane, dans lequel on met le mélange gazeux en contact d'une membrane (M1) assurant la perméation sélective du propylène par rapport au propane de manière à obtenir un perméat enrichi en propylène et un rétentat enrichi en propane, caractérisé en ce qu'on diminue la concentration en propylène du perméat dans la membrane au moyen d'un gaz de balayage. Le procédé selon l'invention concerne le traitement d'un mélange gazeux comprenant au moins du propylène et du propane. Les proportions de ces deux composés dans le mélange peuvent être variables et sont généralement comprises entre 5 % masse et 25 % masse pour le propane et 75 % masse et 95 % masse pour le propylène. Ce mélange gazeux peut comprendre d'autres composés tels que de l'hydrogène, de l'azote, dans des proportions de l'ordre de 10 % et 15 % en masse respectivement. Ce mélange gazeux issu de la réaction de polymérisation ou de l'unité de récupération de propylène présente habituellement une pression comprise entre 10 bars et de 45 bars. La séparation du propylène et du propane du mélange gazeux est obtenue par un procédé de perméation, c'est-à-dire par mise en contact du mélange gazeux avec une membrane (M1) assurant la perméation sélective du propylène par rapport au propane. Afin d'assurer cette sélectivité entre les deux composés, la membrane (M1) est de préférence constituée d'un matériau choisi parmi les polyimides et les polymères perfluorés. Le propylène traverse préférentiellement la membrane et est récupéré du côté basse pression formant le perméat enrichi en propylène, c'est-à-dire qui présente une concentration en propylène plus élevée que le mélange gazeux à traiter. Le propane reste préférentiellement du côté haute pression de la membrane et forme le rétentat enrichi en propane, c'est-à-dire qui présente une concentration en propane plus élevée que le mélange gazeux à traiter. Selon la caractéristique essentielle de l'invention, la concentration en propylène du perméat au sein de la membrane est diminuée par mise en contact d'un gaz de balayage avec le côté basse pression de la membrane (côté perméat). Le gaz de balayage est habituellement introduit à contre-courant de l'alimentation en mélange gazeux à traiter. Le gaz de balayage permet d'augmenter le gradient de pression partielle en propylène de part et d'autre de la membrane et améliore de ce fait la productivité de la membrane. Le gaz de balayage ne contient pas de propylène et est de préférence de l'éthylène.

Le procédé selon l'invention peut particulièrement être mis en œuvre au cours d'un procédé de polymérisation du polypropylène ; dans ce cas, le gaz de balayage est avantageusement un gaz comprenant de l'éthylène (de pureté, par exemple, supérieure

à 99 % en masse), notamment si l'éthylène est utilisé comme co-monomère au cours d'une des réactions de copolymérisation du polypropylène. Cette mise en œuvre particulière permet d'améliorer l'efficacité de la séparation propylène/propane tout en assurant le pré-mélange du monomère, le propylène, et du comonomère, en amont du réacteur de polymérisation.

Selon un mode particulier de mise en œuvre du procédé selon l'invention, lorsque le mélange gazeux à traiter comprend également de l'hydrogène, avant l'étape de mise en contact du mélange gazeux avec la membrane (M1) assurant la perméation sélective du propylène par rapport au propane, le mélange gazeux peut être mis en contact avec une membrane (M2) assurant la perméation sélective de l'hydrogène par rapport au propane et au propylène de manière à obtenir un perméat enrichi en hydrogène et un rétentat enrichi en propylène et en propane. Ce mode particulier est recommandé lorsque le mélange gazeux à traiter comprend de l'hydrogène en quantité non négligeable, par exemple une concentration en hydrogène supérieure à 2 % masse. La membrane (M2) assurant la perméation sélective de l'hydrogène est habituellement constituée d'un matériau choisi parmi les polyamides ou les polyimides. De préférence, la membrane (M2) est sous forme de fibres creuses regroupées en faisceau formant un module de perméation. Selon une mise en œuvre préférée de ce mode particulier, on diminue la concentration en hydrogène coté perméat dans la membrane (M2) assurant la perméation sélective de l'hydrogène au moyen d'un gaz de balayage. La concentration en hydrogène du perméat au sein de la membrane (M2) est diminuée par mise en contact du gaz de balayage, préférentiellement de l'azote ou tout autre effluent ne contenant pas d'hydrogène), avec le coté basse pression de la membrane (M2) (coté perméat). Le gaz de balayage est habituellement introduit à contre-courant de l'alimentation en mélange gazeux à traiter. Le gaz de balayage permet d'augmenter le gradient de pression partielle en hydrogène de part et d'autre de la membrane (M2) et améliore de ce fait la productivité de la membrane. Cette mise en œuvre particulière (combinaison des deux membranes M1 et M2) permet d'éliminer à la fois le propane et l'hydrogène du mélange gazeux tout en minimisant les pertes en hydrogène.

L'invention concerne également un procédé de polymérisation du polypropylène comprenant les étapes suivantes :

- a) polymérisation du propylène,
- b) récupération d'un effluent issu de l'étape a) et comprenant au moins du polypropylène, du propane et du propylène,

c) traitement de l'effluent de l'étape b) de manière à produire un effluent solide comprenant au moins du polypropylène et un effluent gazeux comprenant au moins du propane et du propylène,

5 d) traitement de l'effluent gazeux issu de l'étape b), ou provenant de l'unité de récupération de propylène de manière à séparer le propylène du propane, dans lequel on met le mélange gazeux (1) en contact d'une membrane (M1) assurant la perméation sélective du propylène par rapport au propane de manière à obtenir un perméat (2) enrichi en propylène et un rétentat (3) enrichi en propane, caractérisé en ce qu'on dilue la concentration en propylène du perméat dans la membrane au moyen d'un gaz de
10 balayage (4),

e) introduction dans l'étape a) de polymérisation du perméat (3) enrichi en propylène et issu de la membrane (M1) assurant la perméation sélective du propylène par rapport au propane.

Selon ce procédé de polymérisation, l'effluent du réacteur de polymérisation est
15 généralement traité au cours d'une étape b) de refroidissement ou de condensation. La phase gazeuse comprend au moins du propylène et du propane, et est ensuite traitée par le procédé de traitement défini précédemment et éventuellement par ses modes préférés et particuliers.

Ainsi :

20 - la membrane (M1) peut être constituée d'un matériau choisi parmi les polyimides et les polymères perfluorés,

- le gaz de balayage (4) peut être un gaz comprenant de l'éthylène ou tout autre effluent ne contenant pas de propylène ,

- l'effluent gazeux (1) issu de l'étape c) ou provenant de l'unité de récupération de propylène peut également comprendre de l'hydrogène et lors de l'étape de mise en
25 contact de l'effluent gazeux (1) avec la membrane (M1) assurant la perméation sélective du propylène par rapport au propane, l'effluent gazeux (1) peut être mis en contact avec une membrane (M2) assurant la perméation sélective de l'hydrogène par rapport au propane et au propylène de manière à obtenir un perméat (5) enrichi en hydrogène et un
30 rétentat enrichi en propylène et en propane (6),

- la membrane (M2) assurant la perméation sélective de l'hydrogène peut être constituée d'un matériau choisi parmi les polyamides ou les polyimides,

- on peut diminuer la concentration en hydrogène du perméat dans la membrane (M2) assurant la perméation sélective de l'hydrogène au moyen d'un gaz de balayage
35 (7),

- le gaz de balayage (7) mis en œuvre au cours de la perméation sélective de l'hydrogène peut être un gaz comprenant de l'azote, ou tout autre effluent ne contenant pas d'hydrogène.

5 Selon une mise en œuvre particulière, l'étape a) peut être une étape de copolymérisation du polypropylène. Dans ce cas, le gaz de balayage (4) est avantageusement un gaz comprenant de l'éthylène.

10 Selon une autre mise en œuvre particulière de l'invention, l'effluent (1) issu de l'étape c) peut être mélangé à un effluent gazeux (1') issu de l'enchaînement successif d'une étape a') de copolymérisation du polypropylène, puis d'une étape b') de récupération de l'effluent issu de l'étape a') et comprenant au moins du polypropylène, du propane et du propylène, puis d'une étape c') de traitement de l'effluent de l'étape b') de manière à produire un effluent solide comprenant au moins du polypropylène et l'effluent gazeux (1') comprenant au moins du propane et du propylène. Cette mise en œuvre est adaptée au cas d'un procédé de copolymérisation du propylène. Ainsi, la

15 membrane (M1) peut traiter un mélange d'au moins deux effluents gazeux (1) et (1') provenant d'une part de la section d'homopolymérisation du propylène, et d'autre part d'une section de copolymérisation du propylène. Le perméat (3) issu de la membrane peut ensuite être recyclé dans l'étape de copolymérisation du propylène.

20 Le propane séparé du propylène est généralement évacué du procédé et envoyé vers le réseau de gaz combustible du procédé ou vers la torche.

Le propylène récupéré côté perméat de la membrane M1 est généralement recomprimé via des compresseurs existants ou via un nouveau compresseur avant son introduction dans la section de copolymérisation.

25 Les figures 1 et 2 illustrent la mise en œuvre du procédé selon l'invention et plus particulièrement le fonctionnement des membranes. La figure 1 illustre le fonctionnement de la membrane (M1) assurant la perméation sélective du propylène par rapport au propane. Le mélange gazeux (1) comprenant au moins du propylène et du propane, et éventuellement de l'hydrogène et/ou de l'azote, est introduit du côté de la membrane (M1) présentant la pression la plus élevée. Un gaz de balayage (4) présentant une plus

30 basse pression que le mélange gazeux (1) est introduit à contre-courant du mélange gazeux (1) et du côté du perméat de la membrane. Il ressort de la membrane :

- d'une part, du côté de la pression la plus élevée, le rétentat (2) enrichi en propane par rapport au mélange gazeux (1),
 - d'autre part, du côté de la pression la plus faible, le perméat (3) enrichi en
- 35 propylène par rapport au mélange gazeux (1).

La figure 2 illustre le fonctionnement des membranes (M1) et (M2) assurant la perméation du propane et de l'hydrogène du mélange gazeux comprenant du propylène, du propane et de l'hydrogène. Le mélange gazeux (1) et/ou (1') comprenant au moins du propylène, de l'hydrogène et du propane est introduit du côté de la membrane (M2) présentant la pression la plus élevée. Un gaz de balayage (7) présentant une plus basse pression que le mélange gazeux (1) est introduit à contre-courant du mélange gazeux (1) et du côté du perméat de la membrane. Il ressort de la membrane (M2) :

- d'une part, du côté de la pression la plus élevée, le rétentat (6) enrichi en propane et propylène par rapport au mélange gazeux (1),

- d'autre part, du côté de la pression la plus faible, le perméat (3) enrichi en hydrogène par rapport au mélange gazeux (1).

Le rétentat (6) de la membrane (M2) est ensuite mis au contact de la membrane (M1) et plus particulièrement est introduit du côté de la membrane (M1) présentant la pression la plus élevée. Un gaz de balayage (4) présentant une plus basse pression que le rétentat (6) est introduit à contre-courant du rétentat (6) de la membrane (M2) et du côté du perméat de la membrane (M1). Il ressort de la membrane (M1) :

- d'une part, du côté de la pression la plus élevée, le rétentat (2) enrichi en propane par rapport au mélange gazeux (1) et au rétentat (6) de la membrane (M2),

- d'autre part, du côté de la pression la plus faible, le perméat (3) enrichi en propylène par rapport au mélange gazeux (1) et au rétentat (6) de la membrane (M2).

Il a été démontré que l'élimination du propane est bénéfique sur l'activité du catalyseur et permet d'augmenter la productivité des unités de production de polypropylène. Ainsi, la productivité d'un catalyseur type Ziegler-Natta a pu être augmentée de 0,5 à 2 %, correspondant à des quantités supplémentaires de résine polypropylène produite, (environ 2500 tonnes de résine pour une unité de polypropylène ayant une capacité de 250 ktonne/an) tout en réduisant les pertes en propylène.

La mise en œuvre du procédé selon l'invention présente également l'avantage de permettre le contrôle du taux de récupération du propylène par contrôle du débit de gaz de balayage contrairement aux procédés membranaires de l'art antérieur dans lesquels le taux de récupération dépendait de la surface membranaire installée pour une pression de perméat donnée.

Le gaz de balayage permet également de résoudre les problèmes de vieillissement des membranes (allongement de la durée de vie).

Le mode particulier de mise en œuvre du procédé selon l'invention présente l'avantage d'améliorer l'efficacité de la séparation propylène/propane par perméation tout en permettant une séparation de l'hydrogène.

L'utilisation d'un gaz de balayage riche en éthylène ou un comonomère du propylène permet d'améliorer l'efficacité de la séparation propylène/propane tout en assurant le prémélange du monomère (le propylène) et de l'éthylène ou du monomère (le propylène) et du comonomère en amont du réacteur de copolymérisation.

5

EXEMPLES

Avec un module membranaire polyimide présentant une surface membranaire de 470 m², mettant en œuvre le procédé selon l'invention, il a été possible de récupérer 84 % du propylène contenu dans mélange gazeux comprenant 76 % en mole de propylène et 24 % en mole de propane. Le gaz de balayage utilisé comprenait 100 % d'éthylène. Le détail des caractéristiques de la mise en œuvre se trouvent dans le tableau 1 ci-dessous

10

Tableau 1 : Séparation propylène / propane par membrane avec gaz de balayage (éthylène)

15

	Gaz introduit dans la membrane	Gaz de balayage	Perméat	Résidu
Composition (% en mol)				
hydrogène	0	0	0	0
éthylène	0	100	56,4	0,6
propylène	76	0	40,2	39
propane	24	0	3,4	60,4
Flux molaire partiel (Nm³/h)				
hydrogène	0	0	0	0
éthylène	0	133	133,03	0,25
propylène	112,48	0	94,85	17,55
propane	35,52	0	8,12	27,19
Poids moléculaire (g/mol)	42,6	28	34,2	43,2
Débit (kg/h)	281,1	166,2	360,3	86,8
Débit (Nm³/h)	148	133	236	45
P (bar abs)	19	19	3,8	19
T (°C)	148	148	90	90

Par comparaison, le procédé de perméation mis en œuvre avec la même membrane mais sans gaz de balayage, selon la technique de l'art antérieur, n'a permis de récupérer que 71 % en mole du propylène contenu dans le même mélange gazeux, comme indiqué dans le tableau 2 ci-dessous.

5

Tableau 2 : Séparation propylène / propane par membrane sans gaz de balayage

	Gaz introduit dans la membrane	Gaz de balayage	Perméat	Résidu
Composition (% en mol)				
hydrogène	0	0	0	0
éthylène	0	100	0	0
propylène	76	0	91,1	52,8
propane	24	0	8,9	47,2
Flux molaire partiel (Nm³/h)				
hydrogène	0	0	0	0
éthylène	0	133	0	0
propylène	112,48	0	80,16	32,2
propane	35,52	0	7,83	28,79
Poids moléculaire (g/mol)	42,6	28	42,3	43
Débit (kg/h)	281,1	0	165,9	117,1
Débit (Nm³/h)	148	0	88	61
P (bar abs)	19	19	3,8	19
T (°C)	90	90	90	90

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement d'un mélange gazeux comprenant au moins du propylène et du propane (1, 6) de manière à séparer le propylène du propane, dans lequel on met le mélange gazeux (1) en contact d'une membrane (M1) assurant la perméation sélective du propylène par rapport au propane de manière à obtenir un perméat (2) enrichi en propylène et un rétentat (3) enrichi en propane, caractérisé en ce qu'on diminue la concentration en propylène du perméat dans la membrane au moyen d'un gaz de balayage (4).
2. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la membrane (M1) est constituée d'un matériau choisi parmi les polyimides, les oxydes de polyphénylène et les polymères.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre au cours d'un procédé de polymérisation du polypropylène et en ce que le gaz de balayage (4) est un gaz comprenant de l'éthylène.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le mélange gazeux à traiter (1) comprend également de l'hydrogène et en ce qu'avant l'étape de mise en contact du mélange gazeux avec la membrane (M1) assurant la perméation sélective du propylène par rapport au propane, le mélange gazeux (1) est mis en contact avec une membrane (M2) assurant la perméation sélective de l'hydrogène par rapport au propane et au propylène de manière à obtenir un perméat (5) enrichi en hydrogène et un rétentat enrichi en propylène et en propane (6).
5. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la membrane (M2) assurant la perméation sélective de l'hydrogène est constituée d'un matériau choisi parmi les polyamides et les polyimides.
6. Procédé selon la revendication 4 ou 5, caractérisé en ce qu'on diminue la concentration en hydrogène du perméat dans la membrane (M2) assurant la perméation sélective de l'hydrogène au moyen d'un gaz de balayage (7).
7. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le gaz de balayage (7) mis en œuvre au cours de la perméation sélective de l'hydrogène est un gaz comprenant de l'azote.
8. Procédé de polymérisation du polypropylène, comprenant les étapes suivantes :
 - a) polymérisation du propylène,
 - b) récupération d'un effluent issu de l'étape a) et comprenant au moins du polypropylène, du propane et du propylène,

c) traitement de l'effluent de l'étape b) de manière à produire un effluent solide comprenant au moins du polypropylène et un effluent gazeux (1) comprenant au moins du propane et du propylène,

5 d) traitement d'au moins une partie de l'effluent gazeux (1) issu de l'étape c) de manière à séparer le propylène du propane, dans lequel on met au moins une partie de l'effluent gazeux (1) en contact d'une membrane (M1) assurant la perméation sélective du propylène par rapport au propane de manière à obtenir un perméat (2) enrichi en propylène et un rétentat (3) enrichi en propane, et on diminue la concentration en propylène du perméat dans la membrane au moyen d'un gaz de balayage (4),

10 e) introduction dans la section de copolymérisation du perméat (3) enrichi en propylène et issu de la membrane (M1) assurant la perméation sélective du propylène par rapport au propane.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la membrane (M1) est constituée d'un matériau choisi parmi les polyimides, les oxydes de polyphénylène et les polymères perfluorés.

10. Procédé selon l'une des revendications 8 à 9, caractérisé en ce que l'effluent gazeux (1) issu de l'étape c) comprend également de l'hydrogène et en ce qu'avant l'étape de mise en contact de l'effluent gazeux (1) avec la membrane (M1) assurant la perméation sélective du propylène par rapport au propane, l'effluent gazeux (1) est mis en contact avec une membrane (M2) assurant la perméation sélective de l'hydrogène par rapport au propane et au propylène de manière à obtenir un perméat (5) enrichi en hydrogène et un rétentat enrichi en propylène et en propane (6).

11. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la membrane (M2) assurant la perméation sélective de l'hydrogène est constituée d'un matériau choisi parmi les polyamides et les polyimides.

12. Procédé selon la revendication 10 ou 11, caractérisé en ce qu'on dilue la concentration en hydrogène du perméat dans la membrane (M2) assurant la perméation sélective de l'hydrogène au moyen d'un gaz de balayage (7).

13. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le gaz de balayage (7) mis en œuvre au cours de la perméation sélective de l'hydrogène est un gaz comprenant de l'azote.

14. Procédé de polymérisation du polypropylène selon l'une des revendications 8 à 13, caractérisé en ce que l'étape a) est une étape de copolymérisation du polypropylène.

15. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le gaz de balayage (4) est un gaz comprenant de l'éthylène.

16. Procédé selon l'une des revendications 8 à 13, caractérisé en ce que l'effluent (1) issu de l'étape c) est mélangé à un effluent gazeux (1') issu de l'enchaînement successif d'une étape a') de copolymérisation du polypropylène, puis d'une étape b') de récupération de l'effluent issu de l'étape a') et comprenant au moins du polypropylène, du propane et du propylène, puis d'une étape c') de traitement de l'effluent de l'étape b') de manière à produire un effluent solide comprenant au moins du polypropylène et l'effluent gazeux (1') comprenant au moins du propane et du propylène.

10

15

1/1

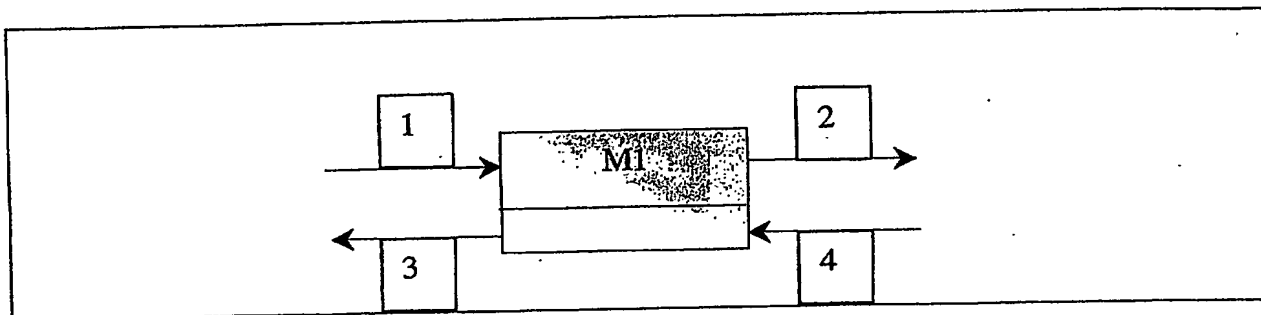


Figure 1

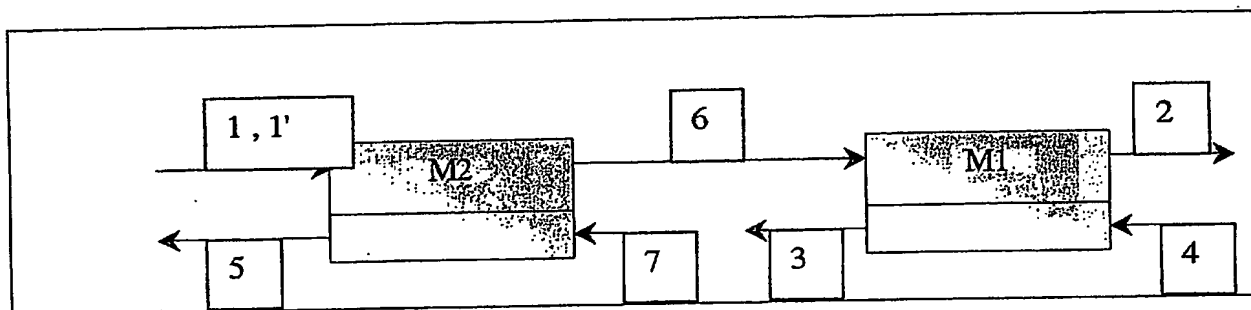


Figure 2

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11 235*02

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		S6186 MD/GG	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0304865	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE DE TRAITEMENT D'UN MELANGE GAZEUX COMPRENANT DU PROPANE ET DU PROPYLENE			
LE(S) DEMANDEUR(S) : L'AIR LIQUIDE, Société Anonyme à Directoire et Conseil de Surveillance pour l'Etude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude 75 quai d'Orsay 75321 PARIS CEDEX 07			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		RIU	
Prénoms		Olivier	
Adresse	Rue	301, rue Lecourbe	
	Code postal et ville	75015	PARIS
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		BROMET	
Prénoms		Emmanuelle	
Adresse	Rue	13, rue du Dr Launay	
	Code postal et ville	92500	RUEIL-MALMAISON
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		DE SOUZA	
Prénoms		Guillaume	
Adresse	Rue	1, rue du Capitaine Ferber	
	Code postal et ville	92130	ISSY LES MOULINEAUX
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Paris, le 18 avril 2003			
Marie DUCREUX			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.